

新たな低温作動型酸素イオン導電体の開発とその基礎特性評価 Development of new oxide ion conductor operated at low temperature and analysis of its fundamental properties

研究代表者 東京大学総合文化研究科広域科学専攻 助手 橋本 拓也
Research Associate, Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo,
Takuya HASHIMOTO

Oxygen nonstoichiometry and oxide ion diffusion of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ were estimated to distinguish whether it was promising or not as a material for oxide ion transport. It was revealed that stability of oxygen vacancy increased with increase of Bi content in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ from the measurement of oxygen nonstoichiometry. However, also concluded was that $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ was not suitable for oxide ion transport since there existed phase transition by δ with very slow rate. Oxide ion diffusion of $\text{BaPb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, which was considered to be promising as a material for oxide ion transport at moderately low temperature from the above consideration, was measured and showed high diffusion coefficient at 700°C . It was also found that sintering property of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ could be improved by using fast oxide ion transport property of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$.

1. 研究目的

近年、世界レベルでエネルギー不足・環境汚染が問題となっており、新規エネルギー源の開発や環境・特に有害ガスのセンシング技術が求められている。筆者は熱プロセス不要の燃料電池の開発、固体ガスセンサーの開発が上記問題解決のために必要不可欠と考えている。燃料電池および固体ガスセンサーに共通する重要な材料はイオン、特に酸化物イオンの移動を電力・電気信号に変換するための酸素イオン導電材料である。現在まで酸素イオン導電材料としてはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が使用されてきているが、この材料は十分なイオン導電特性を発揮させるためには 900°C 程度の高温が必要であることが課題となっている。燃料電池や固体ガスセンサーの普及のためには作動温度を $600\sim 700^\circ\text{C}$ に低

下させることが要請されており、YSZ 以外の低温作動型新酸素イオン導電材料の探索およびその基礎特性評価は非常に重要と考えられる。

YSZ 以外の酸素イオン導電体としては Y や W をドーピングした Bi_2O_3 が提案されている。[1]これは Bi^{3+} の電子配置が $6s^2$ であるため本来結晶構造対称性の低い物質となる方が安定である Bi 含有酸化物を、他のカチオンのドーピングにより対称性を向上させ、酸素イオンチャンネルを導入したものと解釈できる。それでは Bi を含み、結晶構造対称性が高い物質に酸素欠損を導入すれば高い酸素イオン導電が発現しないであろうか？ $6s^2$ の電子配置が安定である Bi を含み、かつ結晶構造対称性が高いという相反する条件を満足する物質としては歪んだペロブスカイト構造をとる $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ が挙げ

られる。本研究では $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ の酸素不定比性および酸素イオンの拡散の評価を行い、本物質系の新酸素イオン導電体としての可能性を評価した。また応用のために課題となる本物質系の難焼結性を克服する方法として、酸素イオンの移動を利用する方法が有望であることも発見した。

2. 研究経過

試料合成

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ は固相反応法またはフリーズドライ法により作製した。カチオンの組成および酸素量は ICP・ヨードメトリーにより確認した。試料が単相であることおよび結晶系は市販の X 線回折および放射光 X 線回折により確認した。

酸素不定比性の測定

酸素不定比性は熱天秤により測定した。各温度・酸素分圧において平衡状態に達したときの重量変化から δ の値を決定した。また熱天秤から求めた酸素量は、ヨードメトリーで補正した。

酸素イオン拡散係数の測定

直方体に整形した試料を微重量熱天秤にセット、 700°C ・酸素分圧 10^{-4}atm の平衡状態にし、このときの重量を W_0 とした。この後、急速に酸素分圧を 10^{-2}atm に切り替え、試料重量の時間変化 W_t を観測した。平衡に達した時の試料重量を W_∞ とし $(W_t - W_\infty)/(W_0 - W_\infty)$ の時間依存性を重量緩和曲線として理論曲線と比較し、酸素イオンの化学拡散係数を評価した。

酸素イオン拡散を利用した高密度焼結体の作製

$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ を 840°C ・アルゴン気流中（酸素分圧 $10^{-4.2}\text{atm}$ ）という酸素欠損が

導入される条件で焼結を行った。得られた試料について密度測定および電子顕微鏡による破断面観察を行った。

3. 研究成果

酸素不定比性の測定結果

700°C における $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.25, 0.50, 0.75$)の酸素不定比性を図 1 に示す。Bi 量が増大するほど酸素欠損が安定となることが示された。特に $x=0.75$ では 700°C という比較的低温で $\delta=0.20$ という大きな酸素欠損量を示し、本系が低温作動型の酸素イオン導電体として有望であることが示された。

しかしながら $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ では図 2 に示すように、Pb のある試料では観測されない、 δ による一次相転移が観測された。この相転移速度は非常に遅いため、 $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ はイオン導電体として向かないことが解った。

酸素イオン拡散の評価

上記の酸素不定比性の測定より、 $\text{BaPb}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ が酸素イオン導電体として有望と考えられたので、その酸素イオ

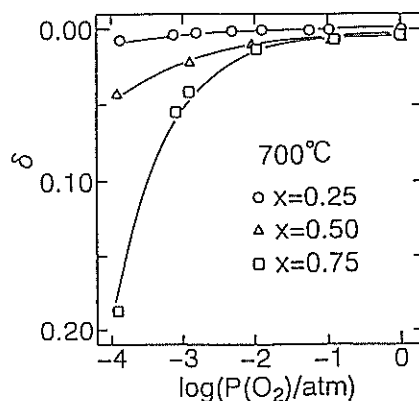


図 1 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ の 700°C における酸素不定比性

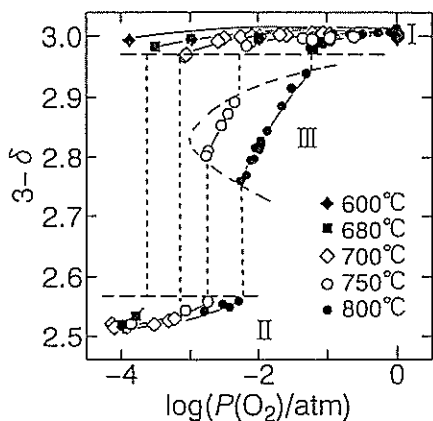


図2 BaBiO_{3-δ}の酸素不定比性。3つの相(I、II、III)が観測された。

ン拡散を評価した。図3に重量緩和曲線を示す。ここで拡散方程式の解を数値近似し、得られた理論曲線と図3を比較すると、(理論曲線導出法および比較方法の詳細は文献[2]に詳しい。) BaPb_{0.25}Bi_{0.75}O_{3-δ}中の酸素の化学拡散 \bar{D} は $4.02 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。さらに \bar{D} を空孔拡散係数 D_v に換算したものを図4に示す。図4には他の導電性酸化物の D_v も併せて示した。

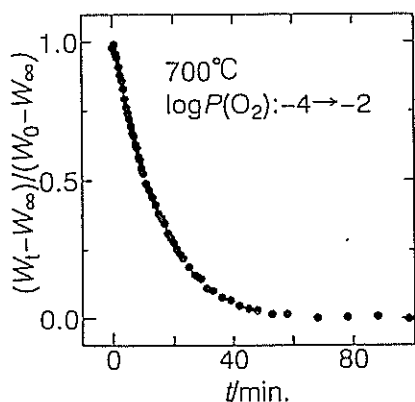


図3 700 °C における BaPb_{0.25}Bi_{0.75}O_{3-δ}の重量緩和曲線

BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_{3-δ}は700°Cという低温でも他の物質と比較して高い D_v を示した。

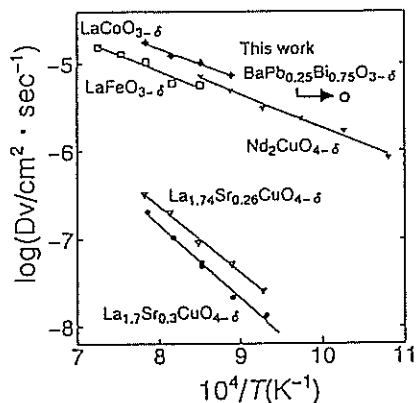


図4 各種導電性酸化物の空孔拡散係数 D_v のアレニウスプロット

酸素イオン拡散による BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ} の高密度化

BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ}を酸素イオン導電体として応用する場合、問題になるのが本物質系の難焼結性である。焼結を促進するには粒成長を促進、つまりは構成元素・イオンの拡散を促進することが有効と考えられる。本研究では酸素イオン拡散促進のために酸素欠損を導入することで、高密度焼結体の作製を試みた。

図5(a)に酸素分圧 1atm、図5(b)に酸素分圧 $10^{-4.2} \text{atm}$ で 840 °C で焼結した BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃の破断面の電子顕微鏡写真を示す。両者とも焼結の後、酸素中でアニールして酸素量を 3.00 にしてある。酸素分圧が $10^{-4.2} \text{atm}$ での焼結では 1atm での焼結より粒成長していることが明らかである。焼結時酸素分圧の低下とともに粒径は増大することから、酸素欠損により酸素イオン拡散が促進されている可能性が示唆された。

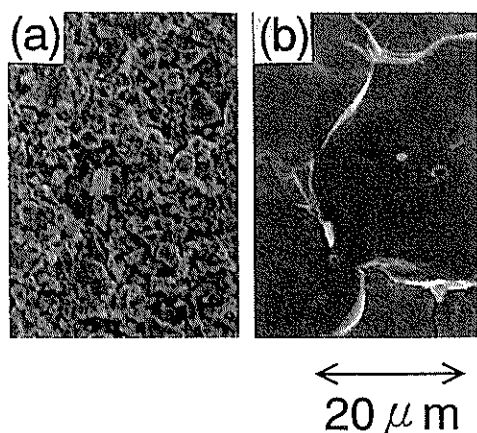


図 5 840 °C で焼結した BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_{3-δ} の破断面の電子顕微鏡写真。焼結時酸素分圧は(a)1atm, (b)10^{-4.2}atm

4. 今後の課題と発展

本研究では BaPb_{0.25}Bi_{0.75}O_{3-δ} の酸素イオン拡散が速いことが実証され、新酸素イオン導電体として有望であることが示された。また応用のためにクリアすべき問題点の一つ、高密度焼結体の作製方法も発見できた。

しかしながら本研究は酸素-アルゴンまたは酸素-窒素混合ガス下という試料と化学的相互作用が少ない系で遂行されたものであり、実際の燃料電池やガスセンサーの作動環境では気相中に水蒸気や CO₂ など材料と反応性が高い物質が存在する。本物質系の応用のためには、気相との化学的相互作用を抑える必要がある。

予備的な実験の結果、BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ} 系は CO₂ や H₂O との相互作用が大きく、BaCO₃ や Ba(OH)₂ に表面が分解し、イオン導電体としての機能が低下してしまうことが明らかになった。現在この解決のため

に、BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ} 系材料を CO₂ や H₂O との相互作用が小さい YSZ や CeO_{2-δ} 系の薄膜でコーティングする技術の開発を試みている。薄膜であれば YSZ などの従来材料でも低温で酸素イオン導電を示すことが期待できる。また高密度の BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ} 系を基板として使用すれば YSZ 薄膜の機械的安定性が向上する。この複合化により低温における BaPb_{1-x}Bi_xO_{3-δ} 系の酸素イオン導電の高さと YSZ の化学的安定性の高さを併用した素子の開発が可能になると期待している。

5. 発表論文リスト

- 1) T. Hashimoto, T. Kobayashi, H. Tanaka, R. Hirasawa, H. Hirai and H. Tagawa "Oxygen nonstoichiometry of BaBiO_{3-δ}." *Solid State Ionics*, **108** (1998) 371-376.
- 2) T. Hashimoto, Y. Kimura, R. Hirasawa, Y. Saito, H. Tagawa and M. Dokiya "Preparation of dense BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ ceramic by controlling the defect structure." *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106** (1998) 778-781.
- 3) 橋本 拓也 「高機能性酸化物セラミックスの点欠陥と焼結挙動」 *表面*, **36** (1998) 268-278.

参考文献

- [1] T. Takahashi et al., *J. Appl. Electrochem.*, **3** (1973) 65.
- [2] H. Kanai et al., *Solid State Ionics*, **99** (1997) 193.